

Requested Patent: EP0515857A1

Title:

PROCESS FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF EXHAUST GASES
FROM DIESEL ENGINES. ;

Abstracted Patent: EP0515857 ;

Publication Date: 1992-12-02 ;

Inventor(s):

BROECKER FRANZ JOSEF DR (DE); RUPPEL WILHELM DR (DE); WUENSCH MARTIN DR (DE); AGAR DAVID DR (DE); DAUDEL HELMUT (DE); GAERTNER UWE (DE); KOECHEL OLIVER (DE); MORSBACH BERND (DE) ;

Applicant(s): BASF AG (DE) ;

Application Number: EP19920107266 19920429 ;

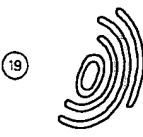
Priority Number(s): DE19914117143 19910525 ;

IPC Classification: B01D53/30; B01D53/36 ;

Equivalents: DE4117143, ES2077281T ;

ABSTRACT:

Process for selective catalytic reduction of exhaust gases from motor vehicle diesel engines with timed addition of NH₃ or NH₃-releasing substances, the timed superstoichiometric NH₃ addition being controlled in such a manner that the addition, after its start, is only terminated when, at a defined site in the catalyst bed, a high NH₃ concentration, which is established as a threshold value, is obtained in the gas phase and is only started again when the NH₃ stored in the catalyst has been substantially consumed by the reaction, this time point being determined by calculation by approximation of the NO_x, produced by the engine over the period since the beginning of metering or alternatively from the end of metering, from the engine characteristics and operating time and taking into account the average separation efficiency.



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 515 857 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92107266.6

(51) Int. Cl.⁵: B01D 53/36, B01D 53/30

(22) Anmeldetag: 29.04.92

(30) Priorität: 25.05.91 DE 4117143

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.12.92 Patentblatt 92/49

(72) Erfinder: Agar, David, Dr.
Eichhornhoehe 37 a
W-6149 Rimbach(DE)
Erfinder: Broecker, Franz Josef, Dr.
Schwanthaler Allee 20
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Koechel, Oliver
Hintergasse 1
W-6719 Bubenheim(DE)
Erfinder: Morsbach, Bernd
Utestrasse 22
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Ruppel, Wilhelm, Dr.
Schwanthaler Allee 19
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Wuensch, Martin, Dr.
Seebacher Strasse 18
W-6702 Bad Duerkheim(DE)
Erfinder: Daudel, Helmut
Krebsgaessle 14
W-7060 Schorndorf(DE)
Erfinder: Gaertner, Uwe
Ziegeleistrasse 14
W-7056 Weinstadt(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT SE

(54) Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren.

A1
EP
0 515 857 A1

(57) Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren unter getakteter Zugabe von NH₃ oder NH₃-freisetzenden Stoffen, wobei die getaktete Überstöchiometrische NH₃-Zugabe in der Weise gesteuert wird, daß die Zugabe nach ihrem Start erst dann wieder unterbrochen wird, wenn an einer bestimmten Stelle im Katalysatorbett eine hohe NH₃-Konzentration, die als Schwellenwert festgelegt ist, in der Gasphase erreicht worden ist und erst wieder erneut einsetzt, wenn das im Katalysator gespeicherte NH₃ weitgehend durch die Reaktion aufgebraucht worden ist,

wobei dieser Zeitpunkt durch näherungsweise Berechnung des über die Periode seit Dosierungsbeginn oder auch Dosierungsende vom Motor produzierten NOx aus Motorkennfeld und Betriebszeit und unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Abscheidegrades bestimmt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren unter getakteter Zugabe von NH₃ oder NH₃-freisetzenden Stoffen.

Die Stickoxidemissionen in den modernen Industriestaaten werden durch die Emittenten, Verkehr, fossil befeuerte Kraftwerke und Industrieanlagen bestimmt. Während die Kraftwerks- und Industrieemissionen durch den Bau entsprechender Abgasreinigungsanlagen zurückgehen, tritt der Anteil des Verkehrs immer mehr in den Vordergrund.

Beim Benzinmotor können die Stickoxide auf bekannte Weise durch einen Drei-Wege-Katalysator bei stöchiometrischer Fahrweise reduziert werden, wobei die unverbrannten bzw. teiloxidierten Komponenten des Abgases als Reduktionsmittel für die gebildeten Stickoxide idealerweise im stöchiometrischen Verhältnis zur Verfügung stehen.

Beim gemischgeregelten Dieselmotor ist diese Art der Stickoxidminderung durch die prinzipbedingt überstöchiometrische Fahrweise nicht möglich. Andererseits haben die Stickoxidemissionen aus Dieselmotoren, insbesondere aus den im Nutzfahrzeubereich dominierenden verbrauchsgünstigen Direkteinspritzern einen hohen Anteil an den Gesamtemissionen.

Aus der DE 24 58 888 ist ein Katalysator bekannt, mit dem Stickoxide unter Zusatz von NH₃ als Reduktionsmittel selektiv zu Stickstoff und Wasser umgesetzt werden. Dieser Katalysator wird in großem Umfang eingesetzt in einem Verfahren zur Stickoxidminderung von Kraftwerksgasen, bei dem dem Rauchgas, bezogen auf den gewünschten Umsatz, NH₃ im stöchiometrischen Verhältnis kontinuierlich zugegeben wird. Dieses Verfahren ist in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben. Zur Regelung der NH₃-Dosierung ist bei diesem Verfahren eine Messung der NOx-Eintritts- und Ausstrittskonzentration neben der Bestimmung der Rauchgasmenge erforderlich.

Diese Regelung hat sich bei dem im Kraftwerksbereich auftretenden langsamen Abgasmengen- und NOx-Konzentrationsänderungen als vorteilhaft erwiesen, ist jedoch für die außerordentlich starken und schnellen Mengen- und Konzentrationsänderungen wie sie im Betrieb eines Nutzfahrzeugdieselmotors auftreten, aufgrund der großen Zeitkonstanten der Regelung ungeeignet.

In einer Veröffentlichung der Erfinder (Dr. Agar/Dr. Ruppel), wird dargestellt, daß eine adsorptive Beladung des Katalysators mit NH₃ und anschließender Arbeitsphase, in der das adsorbierte NH₃ mit dem NOx des zu behandelnden Gases abreaktiert, von Vorteil ist. Bei dieser Betriebsweise sind aufgrund der Vorbeladung des Katalysators mit NH₃ starke Schwankungen von Abgasmenge und NOx-Konzentration kein Problem. Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, daß die Durchströ-

mungsrichtung durch den Katalysator periodisch umgekehrt werden muß, um einen definierten Beladungszustand des Katalysators zu erhalten.

Diesen Nachteil umgeht einer Regelung der NH₃-Dosierung wie sie in der DE 38 25 206 beschrieben ist. Diese Regelung sieht eine getaktete überstöchiometrische Zudosierung des Reduktionsmittels NH₃ ohne Strömungsumkehr vor, kann jedoch deshalb nicht auf NOx-Konzentrationsmessungen vor und hinter Katalysator verzichten, da der Beladungszustand des Katalysators bei dieser Betriebsweise nicht definiert ist, ein Mangel der eben durch Messung der NOx-Konzentrationen ausgeglichen werden muß.

Die Nachteile dieser beiden Verfahren, periodische Strömungsumkehr bzw. NOx-Konzentrationsmessungen machen den Einsatz derselben im Nutzfahrzeubereich unpraktikabel.

Es stellt sich daher die Aufgabe, die Stickoxidemissionen von Kraftfahrzeugdieselmotoren zu mindern.

Diese Nachteile lassen sich erfindungsgemäß dadurch vermeiden, daß die getaktete überstöchiometrische NH₃-Zugabe in der Weise gesteuert wird, daß die Zugabe nach ihrem Start erst dann wieder unterbrochen wird, wenn an einer bestimmten Stelle im Katalysatorbett eine hohe NH₃-Konzentration, die als Schwellenwert festgelegt ist, in der Gasphase erreicht worden ist und erst wieder erneut einsetzt, wenn das im Katalysator gespeicherte NH₃ weitgehend durch die Reaktion aufgebraucht worden ist, wobei dieser Zeitpunkt durch näherungsweise Berechnung des über die Periode seit Dosierungsbeginn oder auch Dosierungsende vom Motor produzierten NOx aus Motorkennfeld und Betriebszeit und unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Abscheidegrades bestimmt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Katalysator in einer Beladungsphase mit NH₃ beladen. Durch diese Beladung bildet sich im Katalysator eine relativ steile NH₃-Adsorptionsfront aus, wie umfangreiche Untersuchungen gezeigt haben. Das Fortschreiten dieser Adsorptionsfront im Katalysator wird durch einen an bestimmter Stelle im vorderen Bereich des Katalysators plazierten Sensor in der Weise detektiert, daß die mit der Adsorptionsfront auftretende hohe NH₃-Konzentration in der Gasphase erfaßt wird. Dabei kann der Sensor direkt in einem Wabenkanal des Katalysators bzw. zwischen zwei Katalysatorelementen plaziert werden oder aber an der vorgesehenen Stelle im Katalysator ein kleiner Teilgasstrom entnommen und einem außenliegenden Sensor zugeführt werden. Die Stelle, an der der Sensor plaziert wird, ist vorzugsweise so zu wählen, daß bei Auftreten einer der Detektionsschwelle des Sensors entsprechenden NH₃-Konzentration in der Gasphase, die NH₃-Konzentration im dahinterliegenden Teil des Kataly-

sators durch Adsorption und Reaktion so abgesenkt wird, daß am Austritt des Katalysators keine unzulässigen Restkonzentrationen am NH₃ auftreten.

Diese Stelle ist durch Versuche oder reaktionskinetische Betrachtungen im einzelnen Anwendungsfall zu ermitteln. Nach Detektion der vorgegebenen NH₃-Konzentration durch den Sensor wird die NH₃-Zufuhr abgeschaltet. Die dem Katalysator in der Gesamtperiode, d.h. in der Beladephase und der sich anschließenden Abreaktionsphase vom Dieselmotor zugeführte NOx-Menge läßt sich aus den Motorbetriebsdaten Drehzahl und Regelstangenweg oder andere Betriebsparameter unter Zuhilfenahme des bekannten Motorkennfeldes über die Zeit näherungsweise aufintegrieren.

Wenn diese NOx-Menge in etwa diejenige Menge erreicht, die stöchiometrisch der über die Beladephase zudosierten NH₃-Menge entspricht, ist der Gesamzyklus beendet und es beginnt ein neuer Zyklus mit der Beladephase wie oben beschrieben.

In Betriebspunkten mit höheren Abgastemperaturen kann es je nach Anwendungsfall erforderlich werden, von der oben beschriebenen Fahrweise abzugehen, da die NH₃-Adsorptionsfähigkeit des Katalysators mit steigender Temperatur abnimmt. In diesen recht seltenen Betriebsphasen, die im allgemeinen bei konstantem Vollastbetrieb auftreten, kann NH₃ entsprechend der NOx-Produktion des Motors stöchiometrisch zudosiert werden, da einerseits die Schwankungen der Betriebsparameter nicht so ausgeprägt sind und da andererseits evtl. Überschüssiges NH₃ vom Katalysator bei den vorliegenden hohen Temperaturen oxidiert wird und so nicht zu unzulässigen NH₃-Emissionen führt.

An den zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderliche Sensor wird die Aufgabe gestellt, NH₃-Konzentrationen in Höhe von 400 bis 4000 ppm, vorzugsweise 1000 bis 2000 ppm, zu detektieren.

Die erfindungsgemäße Ausführung des Sensors beruht auf der Erfassung der positiven Wärmetönung der katalytischen Oxidation des NH₃. Das Meßgas wird dazu über einen entsprechenden Meßkatalysator geleitet und die aus der Reaktionswärme resultierende Differenz der Gastemperaturen vor und hinter Katalysator, die dem NH₃-Gehalt proportional ist, erfaßt. In einer speziellen Ausführungsform wird der Meßgasstrom, wie bereits beschrieben, aus dem Prozeß der Abgasentstickung entnommen, auf eine Temperatur zwischen 200°C bis 800°C, vorzugsweise zwischen 350 und 600°C, thermostatisiert und axial über eine spiralförmig gewickelte katalytisch beschichtete Metallfolie geleitet, die den Meßkatalysator bildet. Vorzugsweise besteht die katalytische Beschichtung aus Edelmetallen, insbesondere Platin.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform

wird zu dem oben beschriebenen Sensor ein zweiter Sensor der beschriebenen Art in der Weise eingesetzt, daß er mit Abgas vor oder hinter Reduktionsmittelzugabe beaufschlagt wird. Als Signal wird in diesem Fall das Ansteigen bzw. das Abfallen der Differenz der an den beiden Sensoren gemessenen Temperaturdifferenzen verwendet. Auf diese Weise läßt sich der Störeinfluß, der durch die Oxidation von im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid an dem Meßkatalysator bedingt ist, eliminieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich an folgendem Beispiel erläutern:

Ein Katalysator wurde mit einem Gemisch aus 85 % N₂, 5 % O₂ und 10 % H₂O mit einer Beimischung von 1000 ppm NO bei verschiedenen Temperaturen beaufschlagt. Nach dem ersten Drittel des Katalysators wurde ein Teilgasstrom entnommen und über einen erfindungsgemäßen Sensor geleitet. Zum Zeitpunkt O wurde dem Gasgemisch NH₃ über stöchiometrisch zudosiert. Nach 2 Minuten stellte sich an dem Sensor eine Temperaturdifferenz ein, worauf die NH₃-Dosierung unterbrochen wurde. Nach 7 Minuten war das eingegebene NH₃ weitgehend abreaktiert, was sich auch an einem Anstieg des NO-Gehaltes hinter dem Katalysator zeigte. Zu diesem Zeitpunkt wurde die NH₃-Dosierung wieder aufgenommen und die beschriebene Vorgehensweise festgesetzt. Nach wenigen Zyklen stellten sich dabei konstante Verhältnisse ein. Dieses vereinfachte Laborexperiment zeigt die grundsätzliche Durchführbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren unter getakteter Zugabe von NH₃ oder NH₃-freisetzenden Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die getaktete Überstöchiometrische NH₃-Zugabe in der Weise gesteuert wird, daß die Zugabe nach ihrem Start erst dann wieder unterbrochen wird, wenn an einer bestimmten Stelle im Katalysatorbett eine hohe NH₃-Konzentration, die als Schwellenwert festgelegt ist, in der Gasphase erreicht worden ist und erst wieder erneut einsetzt, wenn das im Katalysator gespeicherte NH₃ weitgehend durch die Reaktion aufgebraucht worden ist, wobei dieser Zeitpunkt durch näherungsweise Berechnung des über die Periode seit Dosierungsbeginn oder auch Dosierungsende vom Motor produzierten NOx aus Motorkennfeld und Betriebszeit und unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Abscheidegrades bestimmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe der NH₃-Zugabe so gewählt wird, daß sie in etwa der NH₃-Menge entspricht, die im Motorbetriebspunkt mit der maximalen NOx-Produktion zur gewünschten Reduktion der Stickoxide benötigt wird. 5

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe des Schwellwertes 50 % der NH₃-Konzentration überschreitet, die sich bei der NH₃-Zugabe im Motorbetriebspunkt mit maximaler NOx-Produktion vor Katalysator ergibt. 10

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Stelle an der der N H₃-Gehalt zur Steuerung der NH₃-Zugabe bestimmt wird, in der ersten Hälfte des Katalysators liegt. 15

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestimmung des N H₃-Gehaltes durch einen Sensor vorgenommen wird, der bei Erreichen des Schwellenwertes einen Schaltimpuls abgibt. 20

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor auf einer Differenztemperaturmessung im Gasstrom des Katalysatorbettes beruht, wobei die erste Temperaturmessung die Temperatur des Gasstromes erfaßt und die zweite Temperaturmessung die um die Reaktionswärme erhöhte Temperatur des Gasstromes nach einer der zweiten Messung vorgeschalteten katalytischen Oxidation des im Gasstrom enthaltenen NH₃ erfaßt. 25

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor nicht im Gasstrom des Katalysatorbettes angeordnet ist, sondern außerhalb desselben angeordnet ist und mit einem Teil des Gasstromes beaufschlagt wird. 30

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor und das ihm zugeführte Gas thermostatisiert wird. 35

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchströmung des Sensors durch eine Vorrichtung konstant gehalten wird. 40

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß für die Regelung das Differenzsignal zweier paralleler Sensoren nach 6 bis 9 eingesetzt wird, wobei ein Sensor nach 1 bis 9 betrieben wird und der zweite Sensor mit Abgas beaufschlagt wird, das vor Reduktionsmittelzugabe entnommen wird. 45

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Sensor mit Abgas beaufschlagt wird, welches nach erfolgter Einmischung des Reduktionsmittels vor dem Katalysator entnommen wird. 50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 7266

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y A	WO-A-8 300 057 (CATERPILLAR TRACTOR CO.) * Ansprüche 1,8,9; Abbildung 3 *	1 4-6	801053/36 801053/30
Y A	EP-A-0 328 777 (BASF AG) * Anspruch *	1 2	
A	EP-A-0 232 452 (STEAG AG) * Seite 2, Zeile 19 - Seite 3, Zeile 24 *	1,5	
A	FR-A-2 414 949 (MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) * Ansprüche 1,2 *	1,5,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			8010
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 28 JULI 1992	Prüfer CUBAS ALCARAZ J. L.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument Δ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		